

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-293536

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	10/40		H 0 1 M	10/40
	4/02			4/02
	4/58			4/58

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-105901

(22) 出願日 平成8年(1996)4月25日

(71) 出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 坂本 秀夫

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(72) 発明者 酒井 次夫

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(72) 発明者 田原 謙介

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 林 敬之助

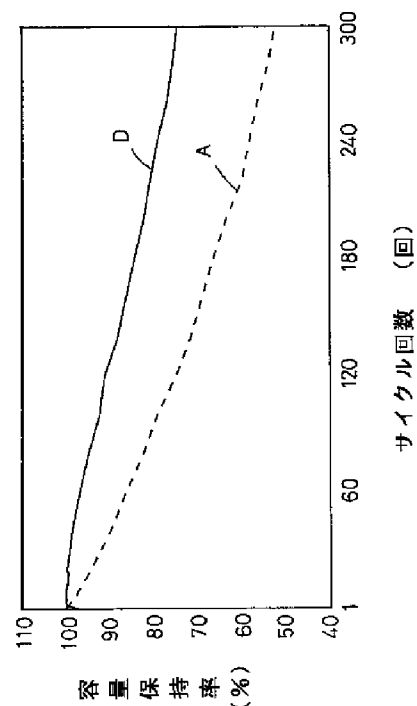
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極側と負極側の可逆容量が等しい活物質質量で、充放電サイクル性能を高める。

【解決手段】 正極と負極の可逆容量を  $1.05 < \text{負極} / \text{正極} \leq 1.30$  とし、負極の可逆容量を高める。充電時と過充電時に負極にリチウムイオンを、十分に収蔵可能となり、リチウムの析出が生じにくくなり、充放電の繰り返しによる劣化が減少する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵放出可能な物質を活物質とする正極と、リチウムを吸蔵放出可能な物質を活物質とする負極と、リチウムイオン電導性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において正極と負極の可逆容量の容量バランスを $1.05 < \text{負極} / \text{正極} \leq 1.30$ の範囲に規制した事の特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記負極活物質が炭素質材料および、またはケイ素の酸化物である事を特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な物質を活物質とする正極と、リチウムを吸蔵放出可能な物質を活物質とする負極と、リチウムイオン電導性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池に関するものであり、特に充放電サイクル性能に優れる信頼性の高い正負極の電極構成に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】負極活物質としてリチウムを用いる非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度で、かつ自己放電が小さく長期信頼性に優れる等の利点により、一次電池としてはメモリーバックアップ用、カメラ等の電源として既に広く用いられている。しかしながら近年、携帯型の電子機器、通信機器の著しい発展に伴い、電源としての電池に対し大電流出力を要求する機器が多種多様に出現し、経済性と機器の小型軽量化の観点から、高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。このため、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池の研究開発が活発に行われ、一部実用化もされている。

【0003】従来、この種の二次電池の正極を構成する正極活物質としては充放電反応の形態により以下の3種のものが見いだされている。第1のタイプは、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 等の金属カルコゲン化合物や、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_4$ 等の金属酸化物等々のように、結晶の層間や格子位置または格子間隙間にリチウムイオン（カチオン）のみがインターカレーション、デインターカレーション反応等により出入りするタイプ。第2のタイプは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の導電性高分子の様な、主としてアニオンのみが安定にドーブ、脱ドーブ反応より出入りするタイプ。第3のタイプは、グラファイト層間化合物やポリアセン等の導電性高分子等々の様な、リチウムカチオンとアニオンが共に出入り可能なタイプ（インターカレーション、デインターカレーション又はドーブ、脱ドーブ反応等）である。

【0004】一方、この種の二次電池の負極を構成する負極活物質としては、金属リチウムを単独で用いた場合が電極電位が最も早であるため、上記の様な正極活物質を用いた正極と組み合わせた電池としての出力電圧が最も高く、エネルギー密度も高く好ましいが、充放電に伴い負極上にリチウムの針状析出物や不動態化合物が生成し、充放電による劣化が大きく、サイクル寿命が短い問題があった。また、リチウムの針状析出物は充放電の繰り返しにより成長し、やがてセパレーターを突き破り、電池内部ショートを起こして発熱等最悪の場合には破裂に至らしめるという安全面での課題もある。この問題を解決するため、負極活物質として（1）リチウムとAl、Zn、Sn、Pb、Bi、Pb等の他金属との合金、（2） $\text{WO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiS}_2$ 等の無機化合物やグラファイト、有機物を焼成して得られる炭素質材料等々の結晶構造中にリチウムイオンを吸蔵させた層間化合物あるいは挿入化合物、（3）リチウムイオンをドーブしたポリアセンやポリアセチレン等の導電性高分子等々のリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いる事が提案されている。

【0005】この種の電池の正極及び負極でのリチウムイオンの吸蔵放出では、正極・負極ともに吸蔵されたりリチウムイオンの一部が放出されない不可逆分があることが報告されており、このことがサイクル性能を低下させる一つの原因になっている。リチウムを吸蔵・放出可能な正極側の可逆容量と負極側の可逆容量の比、つまり可逆容量バランスがほぼ等しくなるように両極の活物質量の比率を設定する事で容積エネルギー密度及び重量エネルギー密度を大きくすることが提案されている（例えば、特開平6-36798号公報参照）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来、此の種の二次電池では充放電サイクル性能が重要視されている。使用される機器により要求される充放電サイクル性能の値が異なるが一つの目安として300サイクルで初期容量の70%を維持することがあげられる。しかし、上記の正極側と負極側の可逆容量とがほぼ等しくなるように両極の活物質量の比率を設定する方法では充放電に伴う劣化が大きく充放電サイクル性能は不充分であった。さらに、正極および負極の可逆容量バランスがほぼ等しい場合、過充電時に負極上にリチウムが析出する。これにより不動態リチウムが増加し、電池容量の低下、サイクル特性劣化へとつながる。この様な課題に対して本発明者等は負極と正極の可逆容量バランスが与える影響が大きいことを見出した。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために、本発明は、正極と負極の可逆容量のバランスを $1.05 < \text{負極} / \text{正極} \leq 1.30$ にして、正極の可逆容量よりも負極の可逆容量を多くした。このため、充電時

あるいは過充電時にリチウムイオンを負極に十分に吸蔵可能なのでリチウムの析出等が生じにくい。これにより充放電を繰り返しても劣化が少なく、さらに安全性も向上した高性能な電池を達成することが出来る。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、負極／正極の可逆容量バランスを $1.05 < \text{負極} / \text{正極} \leq 1.30$ と負極を多くするものである。可逆容量バランスが $1.05$ 以下では電極製造バラツキ等により電極の局部的には可逆容量バランスが $1$ 以下となる可能性がある。また、 $1.30$ より大きい場合には充放電に関与しない合剤が過剰に存在する事になり、一定体積の電池内へ挿入することを考えると、実質的に充放電可能な合剤量を減らさなければならない。また、負極活物質がリチウム吸蔵量に依り電位が変化する場合、負極合剤が過剰に存在すると充電時に負極電位が下がらず、実質的に正極活物質の過放電を引き起こす。以上の様に可逆容量バランスは $1.05 < \text{負極} / \text{正極} \leq 1.30$ の範囲が最適である。好ましくは $1.10$ 以上 $1.20$ 以下が良い。本発明の負極と正極の可逆容量バランスに設定する事で、過充電になってもリチウムの析出が無いので発熱・破裂の危険性の少ない安全で、且つ充放電の繰り返しによるサイクル特性も良好な二次電池を提供することが出来る。

【0009】本発明に用いられる正極活物質としては、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 等の金属カルコゲン化物や、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等の金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセン等の導電性高分子、およびグラファイト層間化合物等のリチウムイオンおよび、またはアニオンを吸蔵放出可能な各種の物質を用いることが出来る。

【0010】特に金属カルコゲン化物や金属酸化物等のような金属リチウムに対する電極電位が $2\text{V}$ 以上、より好ましくは $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等の様な $3\text{V}$ ないし $4\text{V}$ 以上の高電位を有する（貴な）活物質と、後に述べる金属リチウムに対する電極電位が $1\text{V}$ 以下の低電位を有する（卑な）活物質を用いた負極とを組み合わせる事により、高エネルギー密度の二次電池が得られるので、より好ましい。

【0011】負極活物質としては、金属リチウム、炭素質材料、 $\text{Li}_x\text{Si}$ 、金属酸化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 3$ であり、 $\text{M}$ はアルカリ金属を除く金属あるいはケイ素を除く類金属)で示されるケイ素酸化物等のリチウムイオンおよび、またはアニオンを吸蔵放出可能な各種の物質を用いることが出来る。

【0012】特に、 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 3$ であり、 $\text{M}$ はアルカリ金属を除く金属あるいはケイ素を除く類金属)で示されるケイ素酸化物等は、金属リチウムに対する電極電位が $1\text{V}$ 以下の領域で

の充放電容量が大きいことから、上記正極活物質を用いた正極と組み合わせることで、高電圧・高エネルギー密度な二次電池が得られるので、より好ましい。又、該ケイ素酸化物等の酸化物を負極とする場合には一般に1回目の充電により吸蔵されるリチウムイオンのうち放電されない不可逆分が比較的大きいので可逆容量バランスを $1.05 < \text{負極} / \text{正極} \leq 1.30$ の範囲に設定する事は特にサイクル特性向上への効果大きい。更に、上記のケイ素酸化物や炭素質材料を負極活物質とする負極と、正極活物質として $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ や $\text{Li}_a\text{M}_b\text{LcO}_d$  ( $0 < a \leq 1.15$ ,  $0.8 \leq b + c \leq 1.3$ ,  $0 \leq c$ ,  $1.5 \leq d \leq 2.5$ ,  $\text{M}$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 等の遷移金属の1種以上、 $\text{L}$ は $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 及び $\text{P}$ より選ばれた1種以上)等のリチウムを含有する遷移金属酸化物を用いる正極とを組み合わせた場合には、充放電サイクルによって負極と正極に繰り返し吸蔵放出されるリチウムは実質的に電池製造時に正極活物質に含有されているリチウムであり、上記のように $1.05 < \text{負極} / \text{正極} \leq 1.30$ の可逆容量バランスにする事により、過充電だけでなく過放電時にも正極へのリチウム析出がなく、特にサイクル劣化の小さい電池が得られるので特に好ましい。

【0013】電解質としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート ( $\text{EC}$ )、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォーメイト、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルフォルムアミド等の非水系の有機溶媒の単独または混合溶媒に、支持電解質として $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等のリチウムイオン解離性塩を溶解した有機非水電解質、ポリエチレンオキシドやポリフอสファゼン架橋体等の高分子に前記リチウム塩を固溶させた高分子固体電解質あるいは $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiN}$ 等の無機固体電解質等のリチウムイオン導電性の非水電解質を用いることが出来る。

【0014】特に、負極活物質として前述した $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 3$ であり、 $\text{M}$ はアルカリ金属を除く金属あるいはケイ素を除く類金属)で示されるケイ素酸化物を用いる場合には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の $\text{R}_1\text{R}_2$ 型アルキルカーボネートと $\text{EC}$ の混合溶媒を用いる事が好ましい。さらに $\text{EC}$ と $\text{R}_1\text{R}_2$ 型アルキルカーボネートの体積混合比が、約 $3:1$ 〜約 $1:3$ の範囲である事がより好ましい。

【0015】

【実施例】以下、実施例について詳細に説明する。正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ で示されるリチウムとコバルトの複合酸化物と、導電剤としてグラファイトを乳鉢で

粉碎・混合したものを、結着剤を溶解した溶液に混合分散し、正極合剤スラリーを調整した。この正極合剤スラリーをアルミ箔集電体の両面に、塗布・乾燥し、ロールプレスを用いて圧延して正極板を作製した。同様にして負極を作製した。負極活物質として市販の一酸化ケイ素( $\text{SiO}$ )と、導電剤のグラファイトを乳鉢で粉碎・混合したものを、結着剤の溶液に混合分散し負極合剤スラリーを調整した。この負極合剤スラリーを銅箔集電体の両面に、塗布・乾燥し、ロールプレスを用いて圧延して負極板を作製した。この様に作製した正極板・負極板を用いて、正極の容量は751.2mAh、負極容量は821.6mAhで可逆容量バランス(負極/正極) = 1.09の角形電池Cを作製した。以下同様な方法で可逆容量バランスを0.94とした電池A、可逆容量バランス1.01とした電池B、可逆容量バランス1.18とした電池D、可逆容量バランス1.30の電池E、可逆容量バランス1.41の電池F、可逆容量バランス1.50の電池Gの角形電池を同様にして作製した。

【0016】こうして作製した電池を、400mAの定電流定電圧で充電上限電圧を4.2V、充電時間を2.5時間、400mAの定電流で放電終止電圧を2.7Vの条件で充放電サイクルを行った。可逆容量バランス0.94、の電池A、可逆容量1.18の電池Dの300サイクルまでのサイクル特性を図1に示す。図1から明らかな様に、負極/正極の可逆容量バランスによって容量保

持率に差が見られ可逆容量バランス0.94の電池Aは300サイクルで70%より低下した。可逆容量バランス1.18の電池Dは70%以上を達成している。可逆容量バランス1.01の電池Bでは電池Aと同様にサイクル劣化が大きかった。可逆容量バランスの1.3より大きい電池F、Gはサイクル劣化が少ないが初期サイクルから容量が小さかった。また、300サイクル終了後・充電状態の各電池を分解して見ると可逆容量バランス0.94、及び1.01の電池A、Bはセパレータと負極板間に微量ながらリチウムの析出が確認された、容量バランスが1.05より大きい電池C、D、E、F、Gではリチウム析出は確認されなかった。実施例では負極/正極の組み合わせはリチウムとコバルトの複合酸化物/ケイ素酸化物について説明したが、負極及び正極には前述の様なリチウムを吸蔵放出できる物質ならば何れも用いることが出来る。

【0017】

【発明の効果】本発明は、以上説明したような形態で実施され、以下に記載されるような効果を奏する。

イ. サイクル性能に優れる。

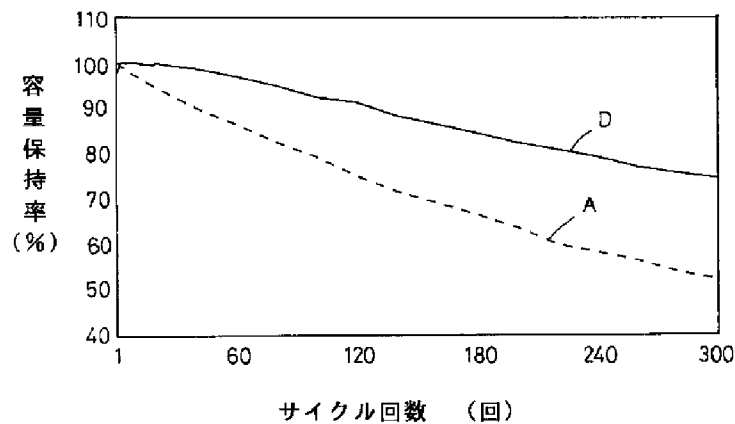
ロ. 過充電に強い。

ハ. リチウム析出が無いので安全性が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電池のサイクル特性を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 文晴  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ  
イコー電子工業株式会社内

(72)発明者 高杉 信一  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ  
イコー電子工業株式会社内

(72)発明者 玉地 恒昭  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ  
イコー電子工業株式会社内